

COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX ET TRAVERTINS ACTUELS DANS LE BASSIN SUPERIEUR DE L'ARGENS (VAR)

par C. MARTIN *

Résumé : Les eaux des cours d'eau - bicarbonatées, sulfatées ou chlorurées - sont toutes nettement sursaturées par rapport à la calcite. Cependant la précipitation physico-chimique des carbonates se produit avec difficulté. Les anions complexants dosés ne permettent pas d'expliquer l'inhibition de la précipitation. La confrontation des observations de terrain et des données analytiques montre que les ions nitrates et ortho-phosphates, aux teneurs rencontrées sur le terrain d'étude, ne bloquent pas le concrétionnement. Les ions chlorures et le sodium - à des concentrations pourtant très fortes - ne constituent pas non plus des agents inhibiteurs. L'agitation de l'eau favorise la formation des travertins, même en dehors de toute augmentation du pH.

Abstract : All stream waters - bicarbonated, sulfated or chloridized - are very supersaturated in reference to the calcite. However the physico-chemical precipitation of the calcium carbonate occurs with difficulty. Complexing anions contents measured can't explain the precipitation hindrance. Comparison between the field observations and the analytical data shows that the nitrate and orthophosphate ions don't block the deposit process for the observed contents. Chloride ions and sodium - in spite of the very high concentrations found in some streams - are not either hindering factors. Water agitation promotes the travertines formation even if the pH values keep stable.

Mots clés : précipitation des carbonates, pH d'équilibre, inhibition de la précipitation.

Key-words : calcium carbonate precipitation, equilibrium pH, deposit process hindrance.

I. L'ORGANISATION DES RECHERCHES

Cette note a pour objectif de présenter quelques-uns des résultats préliminaires obtenus dans le cadre de recherches hydrogéomorphologiques entreprises depuis septembre 1986 dans la partie supérieure du bassin de l'Argens, en amont de Châteaufort.

Les investigations, qui connaîtront certainement une diversification ultérieure importante, font actuellement la plus large place aux analyses d'eaux : plus de 250 échantillons ont été traités à ce jour. La part essentielle du travail concerne six points d'observation où l'on peut suivre à la fois les variations de la composition chimique des eaux et celles du débit des cours d'eau grâce aux installations limnigraphiques mises à notre disposition par le S.R.A.E.. Les prélèvements sont effectués selon un pas de temps variable en fonction des conditions hydrologiques, à raison d'une vingtaine de passages au moins par an. Ce premier type d'approche a été complété, fin mars et début avril 1987, par l'étude d'une cinquantaine d'échantillons d'eaux de sources et de ruisseaux prélevés sur l'ensemble du bassin-versant. Les manipulations au laboratoire portent sur la détermination du pH et de la conductivité, les dosages du calcium, du magnésium et du calcium complexé (par complexométrie), du sodium et du potassium (par photométrie de flamme), du TAC - exprimé en ions hydrogénocarbonates - et des ions chlorures (par volumétrie et, dans certains cas, pour les ions Cl^- , par colorimétrie), de la silice, des ions nitrates et des ions orthophosphates (par colorimétrie), enfin des ions sulfates (par turbidimétrie). Toutes les analyses sont effectuées par nos soins. Elles permettent, à l'aide d'un programme de calcul personnel mis en oeuvre sur calculatrice programmable, de déterminer les pH d'équilibre par rapport à la calcite (pHé), en tenant compte de la force ionique des solutions, de la présence des produits complexants mis en évidence par les dosages et de l'influence des paires d'ions MgHCO_3^+ , CaSO_4^0 , KHCO_3^0 et NaHCO_3^0 (cf. H. ROQUES, 1964, 1972; A. AMINOT, 1975; et M. BAKALOWICZ, 1980).

II. PRESENTATION DU TERRAIN D'ETUDE

La figure 1, chargée de donner un aperçu du terrain d'étude, reproduit un extrait de la carte de synthèse établie par B. HAKIM et J. NICO pour la Basse Provence calcaire (cf. G. FABRE et al., 1976).

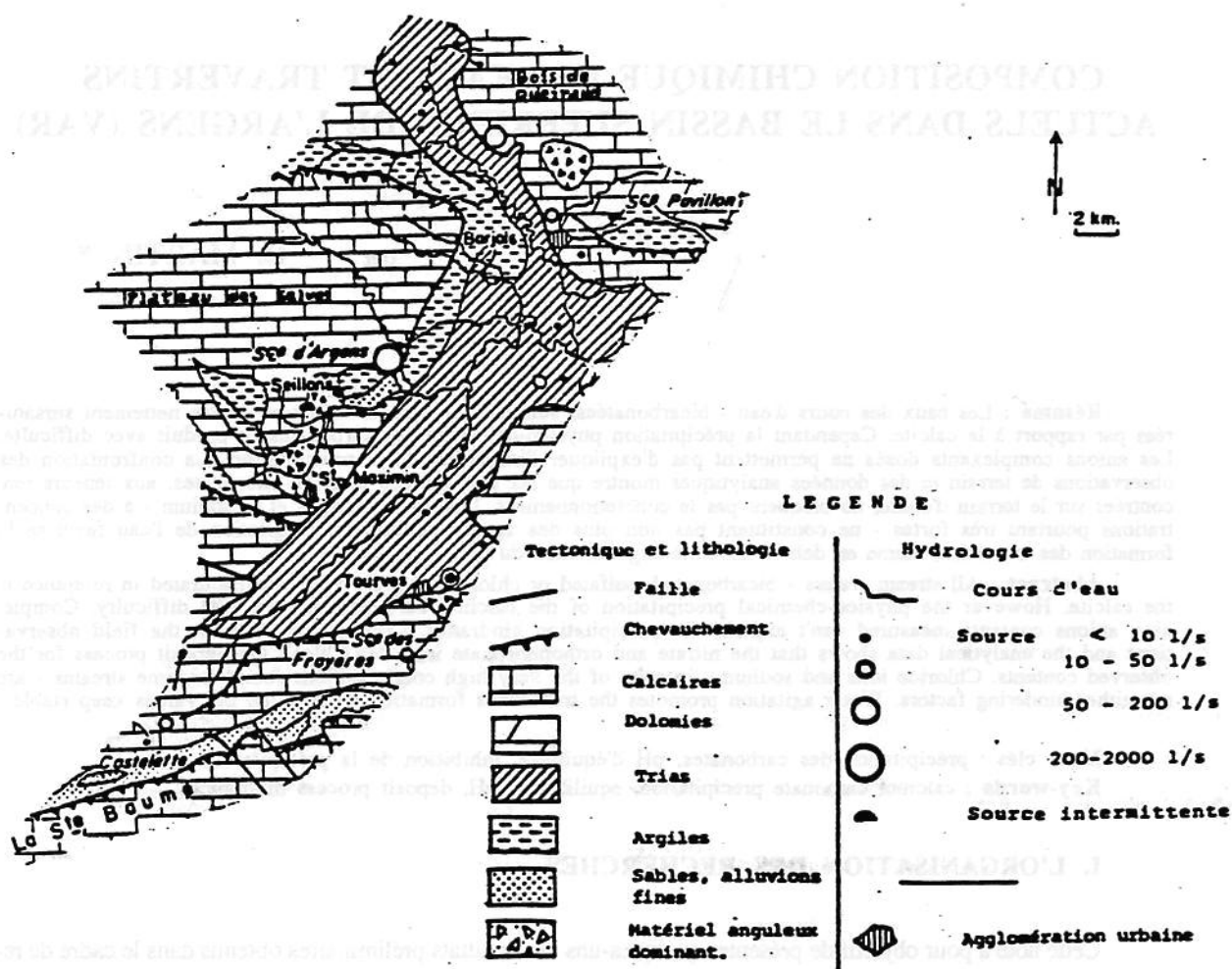


Figure 1 : Carte structurale et hydrologique (d'après B. HAKIM et J. NICOD).

Sur le pourtour du bassin supérieur de l'Argens (massif de la Sainte Baume, plateau des Selves, Bois de Queiraud), affleurent des terrains calcaires et dolomitiques d'âge crétacé et jurassique. Ces roches fournissent des eaux bicarbonatées calciques, modérément chargées en magnésium, peu sulfatées et pauvres en chlorures (Tableau I)

TABLEAU I - Caractères physico-chimiques d'eaux issues des calcaires et dolomies du Jurassique et du Crétacé (voir schéma de localisation des points de prélèvement, Figure 2). (Les teneurs sont exprimées en mg/l.)

	pH	C.	T°C	SiO ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺ c	pHé
n° 10	7,18	588	8,1	6,8	122	13,9	0,2	3,8	401	9,2	14,2	0,6	0,02	27,0	7,33
n° 52	7,12	632	14,4	6,6	107	19,9	0,4	3,2	398	5,6	19,4	1,9	0,04	0,8	7,12
n° 55	8,48	530	12,7	3,1	64	35,5	0,7	5,8	332	13,2	22,4	0	0,02	2,9	7,52
n° 56	7,08	606	14,9	6,6	118	12,4	0,5	4,1	383	8,0	17,8	1,6	0,03	11,2	7,13
n° 70	7,3	-	11,3	-	101	11,3	-	2,7	337	5,8	16,2	-	-	-	7,2

C. : conductivité à 25°C (en $\mu\text{S}/\text{cm}^2/\text{cm}$) . Ca²⁺c : calcium complexé . n° 52, 56 et 70 : sources ; n° 55 : ruisseau ; n° 10 : réapparition d'un sous-écoulement . n° 10 à 56 : prélèvements des 30 mars et 2 avril 1987 ; n° 70 : valeurs moyennes, d'après Ch. COULIER (1985) .

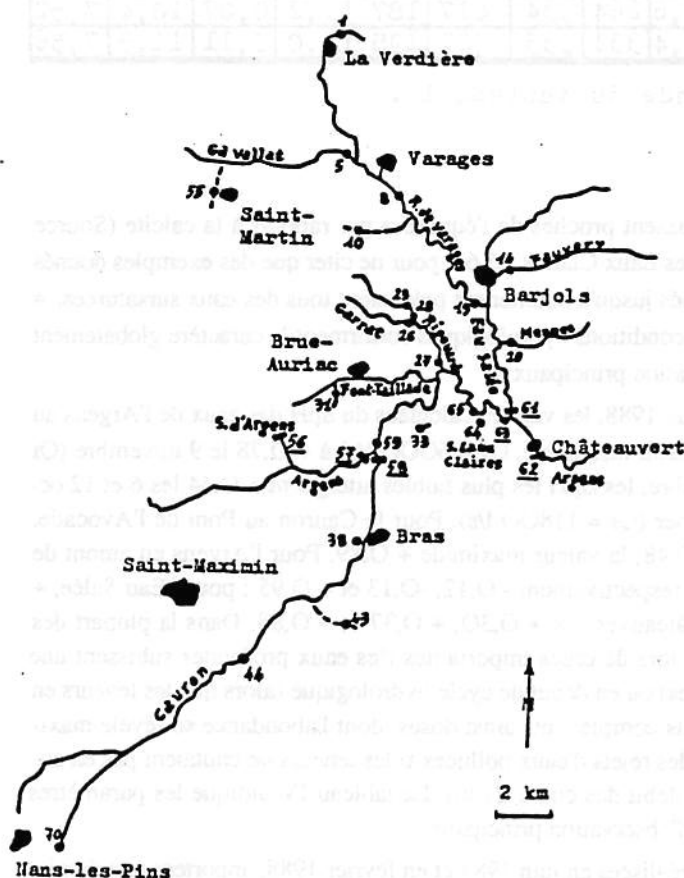
Cependant la plus grande partie du terrain d'étude est occupée par la bande triasique de Barjols. Le Keuper comme le Muschelkalk renferment de nombreuses lentilles de gypse dont la dissolution confère aux eaux un caractère nettement sulfaté. Le Muschelkalk inférieur renferme également des passées de sel gemme qui déterminent la présence de sources chlorurées. Le tableau II fournit quelques exemples de la minéralisation des eaux issues des terrains triasiques.

TABLEAU II - Caractères physico-chimiques d'eaux issues des terrains triasiques

(prélèvements des 30 mars et 2 avril 1987). (Les teneurs sont exprimées en mg/l).

	pH	C.	T°C	SiO ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺ c	pHé
n° 24	7,83	1161	8,9	9,8	259	26,2	0,8	6,4	275	16,2	499	0,8	0,05	40,1	7,66
n° 33	7,99	1115	6,4	9,4	226	19,7	0,2	6,6	283	20,7	383	8,6	0,03	16,0	7,42
n° 38	7,14	760	14,6	9,5	136	20,9	1,6	5,8	348	11,2	131	8,4	0,03	4,8	7,21
n° 43	7,74	756	3,8	8,9	122	26,5	1,1	8,4	290	29,4	136	4,8	0,03	1,6	7,51
n° 64	7,14	3676	14,8	9,1	185	32,6	21,7	582	332	912	331	2,4	0,03	3,8	7,45

C. et Ca²⁺c : voir la légende du tableau I . n° 38 et 64 : sources ; n° 24, 33 et 43 : ruisseaux .



- : point de prélèvement.
- ♦ : point de prélèvement avec limnigraphe.

Sont soulignés les numéros des points de prélèvement correspondant au réseau d'observation principal :

- 56 : Source d'Argens,
- 57 : Argens au Clos d'Aurran,
- 58 : Cauron au Pont de l'Avocado,
- 63 : Argens en amont de Châteauevert,
- 61 : Eau Salée à Châteauevert l'Essor,
- 62 : Argens à Châteauevert.

FIGURE 2 - Localisation des prélèvements (seuls sont portés les points de prélèvement cités dans l'article).

III. LE RESEAU HYDROGRAPHIQUE PRINCIPAL

Le réseau hydrographique principal, constitué de l'Argens, du Cauron et de l'Eau Salée, subit évidemment, au point de vue hydrochimique, toutes les influences présentées dans le paragraphe précédent (voir le tableau III) :

- les eaux du Cauron, d'abord bicarbonatées calciques (n° 70 - Tableau 1) se chargent progressivement en ions sulfates (n° 44, n° 58).

- Branche amont de l'Eau salée, le ruisseau de Varages (n° 8) mélange des eaux bicarbonatées (n° 52 - Tableau I) et des eaux sulfatées. Il prend le nom d'Eau Salée dans le secteur de Barjols (n° 19), après avoir reçu les apports d'une source très riche en chlorures.

- Les eaux de l'Argens, typiquement bicarbonatées calciques jusqu'à la confluence avec le Cauron (n° 57), contiennent ensuite beaucoup d'ions sulfates (n° 59, n° 65). Vers l'aval, les apports de la source des eaux Claires (n° 64 - Tableau II), puis ceux de l'Eau Salée (n° 61), les enrichissent en chlorures ainsi qu'en sulfates (n° 62).

TABLEAU III - Caractères physico-chimiques d'eaux prélevées le 2 avril 1987 dans le Cauron (C), l'Eau Salée (E) et l'Argens (A). (Les teneurs sont exprimées en mg/l).

	pH	C.	T°C	SiO ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺ c	pHé
C n° 44	8,13	637	7,0	3,1	111	15,6	0,6	5,9	321	10,7	74	3,3	0,15	11,5	7,44
C n° 58	8,09	755	10,2	5,4	140	20,6	1,2	6,5	343	12,1	142	4,9	0,03	38,6	7,56
E n° 8	8,62	628	11,2	5,2	108	21,4	1,2	5,7	345	8,0	63	1,4	0,05	4,8	7,32
E n° 19	8,20	6711	10,8	5,3	181	48,8	55,5	1315	345	1902	387	1,6	0,03	30,0	7,85
E n° 61	8,11	2398	10,7	5,4	144	26,0	13,4	331	335	521	198	3,0	0,23	11,5	7,56
A n° 57	7,78	641	10,9	6,2	118	14,1	1,0	6,8	385	11,2	23,6	4,2	0,32	19,2	7,30
A n° 59	8,14	654	10,8	6,1	121	15,1	1,0	6,8	379	11,3	41,3	4,3	0,27	22,1	7,34
A n° 65	8,33	649	10,3	5,5	120	14,1	1,1	6,7	361	11,8	48,5	3,9	0,11	15,5	7,32
A n° 63	7,88	1905	10,9	6,2	144	24,2	10,6	264	334	417	187	3,2	0,07	10,4	7,52
A n° 62	8,11	2398	10,7	5,4	144	26,0	13,4	331	335	521	198	3,0	0,11	11,5	7,56

C. et Ca²⁺c : voir la légende du tableau 1.

Si les eaux de la plupart des sources apparaissent proches de l'équilibre par rapport à la calcite (Source d'Argens, n° 56; Source de Varages, n° 52; Source des Eaux Claires, n° 64; pour ne citer que des exemples donnés en référence dans les tableaux), les cours d'eau étudiés jusqu'à maintenant présentent tous des eaux sursaturées. A cet égard, les évolutions du ΔpH (1) en fonction des conditions hydrologiques confirment le caractère globalement sursaturé des eaux superficielles aux points d'observation principaux :

Sur la période allant de septembre 1987 à mars 1988, les valeurs calculées du ΔpH des eaux de l'Argens au Clos d'Auran varient de + 0,12 le 10 novembre (débit instantané, $Q_i = 6000$ l/s) à + 0,78 le 9 novembre ($Q_i = 420$ l/s). Outre la valeur enregistrée le 10 novembre, les ΔpH les plus faibles atteignent + 0,34 les 6 et 12 octobre ($Q_i = 500$ et 1600 l/s) et + 0,42 le 18 janvier ($Q_i = 11800$ l/s). Pour le Cauron au Pont de l'Avocado, les valeurs les plus faibles atteignent - 0,09 et + 0,48, la valeur maximale + 0,89. Pour l'Argens en amont de Châteauevert, ces trois valeurs références atteignent respectivement - 0,12, - 0,13 et + 0,95 ; pour l'Eau Salée, + 0,10, + 0,72 et + 1,05; enfin pour l'Argens à Châteauevert, \leq + 0,30, + 0,37 et + 0,88. Dans la plupart des cas, les valeurs minimales ont été enregistrées soit lors de crues importantes (les eaux profondes subissent une très forte dilution au niveau des axes hydrographiques) ou en début de cycle hydrologique (alors que les teneurs en calcium complexé avoisinaient 2 méq/l - les produits complexants ainsi dosés, dont l'abondance se révèle maximale en été, pourraient être directement attribués à des rejets d'eaux polluées si les teneurs ne chutaient pas en automne avant même toute augmentation notable du débit des cours d'eau). Le tableau IV indique les paramètres physico-chimiques extrêmes enregistrés aux points d'observation principaux.

Deux expériences de conservation des eaux, réalisées en juin 1987 et en février 1988, apportent une dernière série d'informations intéressantes au point de vue hydrochimique (Tableau V).

(1) $\Delta pH = pH \text{ mesuré} - pH \text{ d'équilibre}$.

TABLEAU IV - Valeurs extrêmes des paramètres physico-chimiques aux points d'observation principaux, sur la période septembre 1986 - mars 1988 (plus de 30 séries de prélèvements). (Les teneurs sont exprimées en mg/l).

	Cauron	Eau Salée	Source d'Argens	Clos d'Aurran	Argens amont Châteauevert	Châteauevert
pH	7,72-8,15	7,97-8,70	7,02-7,18	7,47-7,96	7,44 - 8,24	7,77 - 8,22
C.	354- 797	631-4808	527- 664	465- 661	676 - 3135	769 - 3425
T°C	8,5-18,0	4,9-21,3	14,2-15,4	10,2-16,8	10,7 - 18,0	7,8 - 18,9
SiO ₂	5,0- 9,9	3,9- 8,4	5,4- 7,5	5,2- 8,9	4,9 - 8,9	4,7 - 9,9
Ca ²⁺	58,7- 142	62,5- 162	110- 127	89,5- 128	101 - 172	91,3 - 164
Mg ²⁺	7,3-24,3	10,7-43,7	5,5-19,9	7,0-19,6	9,7 - 32,2	11,6 - 34,9
K ⁺	1,1- 3,6	5,9-33,7	0,3- 0,8	0,5- 2,6	2,2 - 19,2	3,2 - 22,0
Na ⁺	4,2- 6,6	52,9- 839	2,7- 6,2	3,5- 8,7	32,3 - 516	45,2 - 575
HCO ₃ ⁻	160- 373	173- 360	352- 404	280- 400	258 - 370	238 - 366
Cl ⁻	8,7-14,7	82,5-1266	5,7-11,0	7,3-15,9	54,1 - 776	80,0 - 856
SO ₄ ⁼	37,6- 151	64,0- 295	13,3-20,0	15,5-27,4	43,8 - 274	61,5 - 281
& NO ₃ ⁻	3,2- 9,8	0,6- 4,3	1,3- 5,0	2,9- 6,1	2,5 - 4,9	2,6 - 4,3
& PO ₄ ³⁻	0,05-0,45	0,12-0,37	0,02-0,12	0,09-0,66	0,05 - 0,25	0,03 - 0,22
& Ca ²⁺ c	0,8-36,9	0,2-28,6	0,4-13,6	0,8-36,9	2,2 - 33,8	2,4- ≥ 33,0
& pHé	7,21-7,81	7,42-7,87	7,00-7,18	7,09-7,35	7,29 - 7,66	7,34- ≥ 7,65

C. et Ca²⁺c : voir la légende du tableau 1.

& : NO₃⁻ : sur la période février 87 - mars 88 ; PO₄³⁻ : sur la période mars 87 - mars 88 ; Ca²⁺c et pHé : sur la période septembre 87 - mars 88.

L'on constate qu'en dépit de Δ pH le plus souvent largement positifs, la précipitation des carbonates est nulle dans les flacons entièrement pleins et modeste dans les flacons pleins au 3/5. On se trouve là en présence d'une inhibition de la précipitation identique à celle évoquée par R. MUXART et al. (1967). La diminution des teneurs en calcium dans les flacons non totalement remplis n'est pas liée, sauf peut-être dans le cas de la Source d'Argens, à une augmentation sensible du pH. Elle provient donc d'une dégradation de certains éléments (en particulier des anions organiques) présents dans l'eau, en relation avec une meilleure aération du milieu. A cet égard, la baisse très nette entre le printemps 1987 et l'hiver 1988 des teneurs en produits complexants dosés ne s'accompagne pas -exception faite de l'Argens au Clos d'Aurran - d'un accroissement des pertes en calcium. Certes, les produits complexants dosés sont toujours présents et il est possible qu'ils interviennent, même en petites quantités, sur la cinétique de la précipitation des carbonates. Mais la modestie des pertes enregistrées en février 1988 oblige malgré tout à envisager l'intervention d'autres agents inhibiteurs. Dans l'état actuel des investigations, il est bien sûr impossible d'en préciser l'origine.

Par ailleurs, les observations de terrain montrent que la précipitation des carbonates n'est pas actuellement générale le long des axes hydrographiques principaux : elle est pratiquement absente le long du Cauron, du ruisseau de Varages et de l'Eau Salée (en aval du secteur de Barjols), où l'on peut tout au plus observer quelques concrétionnements sur galets. En revanche, les dépôts travertineux apparaissent actuellement encore actifs le long de l'Argens, depuis la cascade du Tombereau (en amont de la confluence avec le Cauron) jusqu'à la source des Eaux Claires (voir la figure 2, n° 64). Certes, la rivière est encaissée de plusieurs mètres dans la formation travertineuse du Tombereau et la plupart des cascades importantes subissent un recul, mais les formes vives sont très nettes,

TABLEAU V - Expériences de conservation d'échantillons d'eaux
(3 semaines sans agitation à la température ambiante).

A . Eaux prélevées en juin 1987 (température de conservation = 21°C) :

	Situation initiale				Situation finale					
	pH	pHé	Ca ²⁺ c	Ca ²⁺ t	Flacons pleins (500ml)			Flacons au 3/5		
	pH	pHé	Ca ²⁺ c	Ca ²⁺ t	pH	pHé	Ca ²⁺ t	pH	pHé	Ca ²⁺ t
SA	7,1	7,1	12	120	7,3	7,0	120	7,6	7,2	106
ACA	7,8	7,3	22	115	7,8	7,2	115	8,2	7,2	115
CPA	8,1	7,5	37	136	8,1	7,4	136	7,9	7,6	122
AAC	7,6	7,5	16	150	7,8	7,4	150	7,9	7,5	136
ES	8,5	7,7	19	146	8,1	7,6	142	8,2	7,7	135
AC	8,1	7,5	17	149	8,0	7,5	149	8,0	7,5	147

B . Eaux prélevées en février 1988 (température de conservation = 20°C) :

	Situation initiale				Situation finale					
	pH	pHé	Ca ²⁺ c	Ca ²⁺ t	Flacons pleins (500ml)			Flacons au 3/5		
	pH	pHé	Ca ²⁺ c	Ca ²⁺ t	pH	pHé	Ca ²⁺ t	pH	pHé	Ca ²⁺ t
SA	7,1	7,0	1	126	7,3	6,9	126	7,7	7,0	116
ACA	7,9	7,1	2,5	123				7,9	7,0	115
CPA	8,1	7,3	4	134				7,8	7,2	124
AAC	7,9	7,5	8	137				8,0	7,3	135
ES	8,4	7,5	10	138				8,2	7,3	137
AC	8,1	7,5	1	134				8,0	7,4	133

pHé : pH d'équilibre par rapport à la calcite . Ca²⁺c : calcium complexé (en mg/l) . Ca²⁺t : calcium total (en mg/l) .
SA : Source d'Argens . ACA : Argens au Clos d'Aurran . CPA : Cauron au Pont de l'Avocado . AAC : Argens en amont de Châteauvert . ES : Eau Salée à Châteauvert l'Esson . AC : Argens à Châteauvert .

avec en particulier de belles constructions en barrage. Dans ce secteur, les eaux s'avèrent relativement riches en ions NO₃⁻ et PO₄³⁻, les teneurs en ces éléments dépassant respectivement 4 et 0,3 mg/l en général (sur la période février, mars 1987 - mars 1988). Cette observation contredit, au moins partiellement, les affirmations de J. CASANOVA (1986) concernant le rôle inhibiteur de la précipitation de la calcite que pourraient tenir les ions nitrates et phosphates à travers leur influence sur les cyanophycées incrustantes.

Pour finir, notons que lors des crues les plus violentes, les cours d'eau peuvent transporter des quantités importantes de particules en suspension. Ainsi, les turbidités spécifiques (TS) relevées le 10 novembre 1987 atteignent des valeurs très élevées :

	TS (mg/l)	Qi (M3/s)
Argens au Clos d'Aurran	123	6,0
Cauron au Pont de l'Avocado	289	4,0
Argens en amont de Châteauvert	246	≈14
Eau Salée à Châteauvert l'Esson	737	5,4
Argens à Châteauvert	458	≈20

Des teneurs aussi fortes se révèlent cependant exceptionnelles pendant les crues. De plus, la turbidité des eaux diminue rapidement après la fin des pluies. Par exemple, le 18 janvier 1988, 48 heures seulement après le maximum de crues très violentes, les transports solides étaient redevenus négligeables, bien que les débits soient restés dans certains cas supérieurs à ceux enregistrés le 10 novembre 1987 (sur l'Argens au Clos d'Auran : TS = 5 mg/l, ce qui correspond à la valeur habituelle due à l'érosion des travertins, et $Q_i = 11,8 \text{ m}^3/\text{s}$).

IV LE RESEAU D'OBSERVATION SECONDAIRE

De nombreux ruisseaux déposent actuellement des travertins sous la forme de petits barrages en retenue : ruisseau des Mennes (n° 20), ruisseau des Rigouards (n° 27, 28 et 23), ruisseau du Grand Vallat (n° 5), ruisseau de Garat (n° 26), ruisseau de Fauvery (n° 14), etc. Les eaux fortement incrustantes présentent des compositions chimiques variées (Tableau VI) :

TABLEAU VI - Caractères physico-chimiques d'eaux incrustantes du réseau hydrographique secondaire (prélèvements des 30 mars et 2 avril 1987). Les teneurs sont exprimées en mg/l.

	pH	C.	T°C	SiO ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺ c	pHé
n° 1	7,99	1493	7,4	8,1	204	108	2,1	6,6	321	12,7	648	1,4	0,03	27,3	di
n° 5	8,15	605	9,2	5,3	112	19,4	1,2	7,6	328	19,6	77	1,4	0,02	24,4	7,54
n° 14	8,07	601	10,4	5,3	101	19,2	0,6	4,9	350	10,8	32	1,4	0,06	4,0	7,31
n° 20	8,25	768	9,3	8,6	125	30,8	1,1	4,6	302	8,0	185	0,1	0,04	14,7	7,53
n° 23	8,00	613	9,3	8,0	115	13,6	0,7	4,9	313	11,7	87	0,9	0,04	27,7	7,55
n° 26	7,95	577	8,3	7,4	113	14,6	0,7	5,3	328	13,0	75	2,5	0,05	12,0	7,40
n° 27	8,15	616	7,4	6,3	119	15,2	0,8	5,2	264	13,0	133	2,6	0,04	9,0	7,51
n° 28	8,12	688	8,8	7,1	133	14,1	0,7	5,2	283	13,2	160	0,7	0,03	42,5	7,76
n° 31	7,91	727	6,4	6,2	143	10,7	0,6	7,8	349	32,7	80	10,8	0,02	48,9	7,62
n° 43	7,74	756	3,8	8,9	122	26,5	1,1	8,4	290	29,4	136	4,8	0,03	1,6	7,51

C. et Ca²⁺c : voir la légende du tableau 1. di : détermination impossible à l'aide de notre programme de calcul, en raison d'une teneur trop forte en ions SO₄⁼.

Les données regroupées dans le tableau ci-dessus dévoilent des eaux sursaturées, bicarbonatées ou sulfatées. Les teneurs maximales en calcium complexé dépassent 2 méq/l (n° 28 et 31), avec un ΔpH inférieur à + 0,30. Les facteurs susceptibles d'expliquer par ailleurs l'absence de précipitation des carbonates ne sont donc pas liés directement aux produits complexants mis en évidence par les dosages. Les eaux étudiées se révèlent en outre extrêmement pauvres en ions orthophosphates, quelles que soient les teneurs en ions nitrates. Les sources éventuelles de pollution des ruisseaux considérés diffèrent, par ce caractère, de celles qui interviennent dans le cas du réseau hydrographique principal.

Certaines eaux, parfois tout à fait semblables aux précédentes, n'alimentent aucune précipitation notable de carbonates. Le ruisseau de Fauvery en aval de Barjols et celui de Font-Taillade qui arrose Brue-Auriac, constituent à cet égard des exemples particuliers. Ces deux cours d'eau apparaissent, en effet, assez fortement pollués. Cependant des teneurs en ions NO₃⁻ et PO₄³⁻ relativement élevées (10,9 et 0,47 mg/l au printemps 1987) n'empêchent pas quelques encroûtements sur galets dans le cours inférieur du ruisseau de Font-Taillade. Soulignons qu'en dépit de leur pollution, les eaux de ces deux cours d'eau contenaient en mars-avril 1987 moins de 10 mg/l de calcium complexé.

V INTERPRETATION GENERALE

Par leur composition chimique, les eaux prélevées dans les cours d'eau du bassin supérieur de l'Argens apparaissent toutes sursaturées par rapport à la calcite. Cependant les résultats des deux essais de conservation des eaux font ressortir l'inhibition très nette de la précipitation physico-chimique des carbonates.

Dans le cas des eaux bicarbonatées à sulfatées calciques, les eaux incrustantes ne se distinguent apparemment en rien de celles qui ne construisent pas de travertins. Sur ce plan, les anions complexants mis en évidence par nos analyses, s'ils jouent bien sûr un rôle important dans les équilibres chimiques, ne suffisent pas à rendre compte de l'inhibition de la précipitation : des eaux parmi les plus riches en éléments complexants manifestent un fort pouvoir incrustant. Les effets de l'inhibition, sinon l'inhibition elle-même, ne sont donc pas corrélés aux quantités d'anions complexants dosées.

Les ions NO_3^- et PO_4^{3-} n'apparaissent pas non plus, aux teneurs rencontrées sur le terrain d'étude, comme des facteurs susceptibles d'empêcher la précipitation des carbonates. De fortes teneurs en ces éléments traduisent souvent une pollution, soit par des engrais, soit par des rejets divers. A leur influence propre, limitée, peut donc s'ajouter - de façon variable selon les endroits - celle d'autres produits non dosés (métaux lourds, matières organiques, détergents, pesticides, fongicides, etc).

Les eaux fortement chlorurées, riches en sodium et en potassium, n'ont pas un comportement différent de celui des eaux bicarbonatées et sulfatées. Certes, les dépôts travertineux de l'Argens supérieur s'arrêtent au niveau de la source (salée) des Eaux Claires. Mais cette source très abondante (dont le débit égale souvent celui de l'Argens) possède des eaux proches de l'équilibre avec la calcite. Le blocage de la précipitation résulte, par conséquent, de la modification du degré de saturation des eaux. Un peu en aval de la confluence, l'augmentation du pH permet quelques concrétionnements sur galets. De leur côté, les sources salées de Barjols n'induisent pas une modification du comportement du ruisseau de Varages dans le sens d'un arrêt de la précipitation des carbonates. Au contraire, l'on observe quelques dépôts actuels sous le pont de la D 560 (de Brue-Auriac à Barjols), dans un secteur où l'incision récente de l'Eau Salée a dégagé une belle coupe dans une formation travertineuse épaisse de plusieurs mètres. L'absence totale de dépôts, y compris de concrétionnements sur galets, le long de l'Eau salée en aval de sa confluence avec le ruisseau de Fauvery, a donc certainement pour cause la pollution de ce cours d'eau. Celle-ci est attestée par la teneur élevée en ions PO_4^{3-} relevée le 2 avril 1987 (1,1 mg/l). Mais la richesse en ions orthophosphates n'est pas la cause première de l'inhibition de la précipitation des carbonates, puisque la teneur en cet élément atteint 0,49 mg/l après la confluence avec l'Eau Salée et 0,23 mg/l seulement dans le secteur de Châteaufort l'Essor (soit moins que dans l'Argens au niveau de la chute du Tombereau).

En définitive, la totalité des eaux étudiées doivent être considérées comme potentiellement peu favorables à la construction d'édifices travertineux. Elles sont théoriquement sursaturées par rapport à la calcite; mais la précipitation des carbonates se trouve gênée par des agents inhibiteurs dont il est encore impossible de préciser la nature : il pourrait s'agir soit de produits délivrés par des sources de pollution diverses, soit d'anions organiques d'origine naturelle non révélés par les dosages du calcium complexé. Compte tenu d'une occupation humaine assez dense, la première hypothèse est bien sûr la plus tentante, mais elle n'est pas entièrement démontrée. De toute façon, la précipitation des carbonates n'est de nos jours possible que lorsque des conditions favorables sont réalisées, au premier rang desquelles nous plaçons l'agitation de l'eau. En effet, tous les dépôts abondants se produisent actuellement dans des secteurs (ou en aval de secteurs) où des ruptures de pente accompagnées de cascades provoquent un fort mouvement de l'eau. On sait l'importance de l'agitation (en dehors de toute variation possible du pH) sur la germination des cristaux de calcite (cf. H. ROQUES, 1964). Cependant l'agitation intervient également sur un autre plan, en favorisant la croissance des cyanophycées par l'aération de l'eau qu'elle provoque. Dans la partie supérieure du bassin de l'Argens, en raison de l'inhibition de la précipitation purement physico-chimique des carbonates, les tapis alga-bactériens jouent vraisemblablement à l'heure actuelle un rôle majeur dans le déclenchement des phénomènes. Malheureusement, le degré atteint par la pollution des eaux, plus d'ailleurs que la forte turbidité au moment des crues, peut être considéré comme une entrave à la croissance des espèces incrustantes.

Des teneurs aussi fortes se révèlent cependant exceptionnelles pendant les crues. De plus, la turbidité des eaux diminue rapidement après la fin des pluies. Par exemple, le 18 janvier 1988, 48 heures seulement après le maximum de crues très violentes, les transports solides étaient redevenus négligeables, bien que les débits soient restés dans certains cas supérieurs à ceux enregistrés le 10 novembre 1987 (sur l'Argens au Clos d'Auran : TS = 5 mg/l, ce qui correspond à la valeur habituelle due à l'érosion des travertins, et $Q_i = 11,8 \text{ m}^3/\text{s}$).

IV LE RESEAU D'OBSERVATION SECONDAIRE

De nombreux ruisseaux déposent actuellement des travertins sous la forme de petits barrages en retenue : ruisseau des Mennes (n° 20), ruisseau des Rigouards (n° 27, 28 et 23), ruisseau du Grand Vallat (n° 5), ruisseau de Garat (n° 26), ruisseau de Fauvery (n° 14), etc. Les eaux fortement incrustantes présentent des compositions chimiques variées (Tableau VI) :

TABLEAU VI - Caractères physico-chimiques d'eaux incrustantes du réseau hydrographique secondaire (prélèvements des 30 mars et 2 avril 1987). Les teneurs sont exprimées en mg/l.

	pH	C.	T°C	SiO ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺ c	pHé
n° 1	7,99	1493	7,4	8,1	204	108	2,1	6,6	321	12,7	648	1,4	0,03	27,3	di
n° 5	8,15	605	9,2	5,3	112	19,4	1,2	7,6	328	19,6	77	1,4	0,02	24,4	7,54
n° 14	8,07	601	10,4	5,3	101	19,2	0,6	4,9	350	10,8	32	1,4	0,06	4,0	7,31
n° 20	8,25	768	9,3	8,6	125	30,8	1,1	4,6	302	8,0	185	0,1	0,04	14,7	7,53
n° 23	8,00	613	9,3	8,0	115	13,6	0,7	4,9	313	11,7	87	0,9	0,04	27,7	7,55
n° 26	7,95	577	8,3	7,4	113	14,6	0,7	5,3	328	13,0	75	2,5	0,05	12,0	7,40
n° 27	8,15	616	7,4	6,3	119	15,2	0,8	5,2	264	13,0	133	2,6	0,04	9,0	7,51
n° 28	8,12	688	8,8	7,1	133	14,1	0,7	5,2	283	13,2	160	0,7	0,03	42,5	7,76
n° 31	7,91	727	6,4	6,2	143	10,7	0,6	7,8	349	32,7	80	10,8	0,02	48,9	7,62
n° 43	7,74	756	3,8	8,9	122	26,5	1,1	8,4	290	29,4	136	4,8	0,03	1,6	7,51

C. et Ca²⁺c : voir la légende du tableau 1 . di : détermination impossible à l'aide de notre programme de calcul, en raison d'une teneur trop forte en ions SO₄⁼ .

Les données regroupées dans le tableau ci-dessus dévoilent des eaux sursaturées, bicarbonatées ou sulfatées. Les teneurs maximales en calcium complexé dépassent 2 méq/l (n° 28 et 31), avec un ΔpH inférieur à + 0,30. Les facteurs susceptibles d'expliquer par ailleurs l'absence de précipitation des carbonates ne sont donc pas liés directement aux produits complexants mis en évidence par les dosages. Les eaux étudiées se révèlent en outre extrêmement pauvres en ions orthophosphates, quelles que soient les teneurs en ions nitrates. Les sources éventuelles de pollution des ruisseaux considérés diffèrent, par ce caractère, de celles qui interviennent dans le cas du réseau hydrographique principal.

Certaines eaux, parfois tout à fait semblables aux précédentes, n'alimentent aucune précipitation notable de carbonates. Le ruisseau de Fauvery en aval de Barjols et celui de Font-Taillade qui arrose Brue-Auriac, constituent à cet égard des exemples particuliers. Ces deux cours d'eau apparaissent, en effet, assez fortement pollués. Cependant des teneurs en ions NO₃⁻ et PO₄³⁻ relativement élevées (10,9 et 0,47 mg/l au printemps 1987) n'empêchent pas quelques encroûtements sur galets dans le cours inférieur du ruisseau de Font-Taillade. Soulignons qu'en dépit de leur pollution, les eaux de ces deux cours d'eau contenaient en mars-avril 1987 moins de 10 mg/l de calcium complexé.

V INTERPRETATION GENERALE

Par leur composition chimique, les eaux prélevées dans les cours d'eau du bassin supérieur de l'Argens apparaissent toutes sursaturées par rapport à la calcite. Cependant les résultats des deux essais de conservation des eaux font ressortir l'inhibition très nette de la précipitation physico-chimique des carbonates.

Dans le cas des eaux bicarbonatées à sulfatées calciques, les eaux incrustantes ne se distinguent apparemment en rien de celles qui ne construisent pas de travertins. Sur ce plan, les anions complexants mis en évidence par nos analyses, s'ils jouent bien sûr un rôle important dans les équilibres chimiques, ne suffisent pas à rendre compte de l'inhibition de la précipitation : des eaux parmi les plus riches en éléments complexants manifestent un fort pouvoir incrustant. Les effets de l'inhibition, sinon l'inhibition elle-même, ne sont donc pas corrélés aux quantités d'anions complexants dosées.

Les ions NO_3^- et PO_4^{3-} n'apparaissent pas non plus, aux teneurs rencontrées sur le terrain d'étude, comme des facteurs susceptibles d'empêcher la précipitation des carbonates. De fortes teneurs en ces éléments traduisent souvent une pollution, soit par des engrais, soit par des rejets divers. A leur influence propre, limitée, peut donc s'ajouter - de façon variable selon les endroits - celle d'autres produits non dosés (métaux lourds, matières organiques, détergents, pesticides, fongicides, etc).

Les eaux fortement chlorurées, riches en sodium et en potassium, n'ont pas un comportement différent de celui des eaux bicarbonatées et sulfatées. Certes, les dépôts travertineux de l'Argens supérieur s'arrêtent au niveau de la source (salée) des Eaux Claires. Mais cette source très abondante (dont le débit égale souvent celui de l'Argens) possède des eaux proches de l'équilibre avec la calcite. Le blocage de la précipitation résulte, par conséquent, de la modification du degré de saturation des eaux. Un peu en aval de la confluence, l'augmentation du pH permet quelques concrétionnements sur galets. De leur côté, les sources salées de Barjols n'induisent pas une modification du comportement du ruisseau de Varages dans le sens d'un arrêt de la précipitation des carbonates. Au contraire, l'on observe quelques dépôts actuels sous le pont de la D 560 (de Brue-Auriac à Barjols), dans un secteur où l'incision récente de l'Eau Salée a dégagé une belle coupe dans une formation travertineuse épaisse de plusieurs mètres. L'absence totale de dépôts, y compris de concrétionnements sur galets, le long de l'Eau salée en aval de sa confluence avec le ruisseau de Fauvery, a donc certainement pour cause la pollution de ce cours d'eau. Celle-ci est attestée par la teneur élevée en ions PO_4^{3-} relevée le 2 avril 1987 (1,1 mg/l). Mais la richesse en ions orthophosphates n'est pas la cause première de l'inhibition de la précipitation des carbonates, puisque la teneur en cet élément atteint 0,49 mg/l après la confluence avec l'Eau Salée et 0,23 mg/l seulement dans le secteur de Châteaufort l'Essor (soit moins que dans l'Argens au niveau de la chute du Tombereau).

En définitive, la totalité des eaux étudiées doivent être considérées comme potentiellement peu favorables à la construction d'édifices travertineux. Elles sont théoriquement sursaturées par rapport à la calcite; mais la précipitation des carbonates se trouve gênée par des agents inhibiteurs dont il est encore impossible de préciser la nature : il pourrait s'agir soit de produits délivrés par des sources de pollution diverses, soit d'anions organiques d'origine naturelle non révélés par les dosages du calcium complexé. Compte tenu d'une occupation humaine assez dense, la première hypothèse est bien sûr la plus tentante, mais elle n'est pas entièrement démontrée. De toute façon, la précipitation des carbonates n'est de nos jours possible que lorsque des conditions favorables sont réalisées, au premier rang desquelles nous plaçons l'agitation de l'eau. En effet, tous les dépôts abondants se produisent actuellement dans des secteurs (ou en aval de secteurs) où des ruptures de pente accompagnées de cascades provoquent un fort mouvement de l'eau. On sait l'importance de l'agitation (en dehors de toute variation possible du pH) sur la germination des cristaux de calcite (cf. H. ROQUES, 1964). Cependant l'agitation intervient également sur un autre plan, en favorisant la croissance des cyanophycées par l'aération de l'eau qu'elle provoque. Dans la partie supérieure du bassin de l'Argens, en raison de l'inhibition de la précipitation purement physico-chimique des carbonates, les tapis alga-bactériens jouent vraisemblablement à l'heure actuelle un rôle majeur dans le déclenchement des phénomènes. Malheureusement, le degré atteint par la pollution des eaux, plus d'ailleurs que la forte turbidité au moment des crues, peut être considéré comme une entrave à la croissance des espèces incrustantes.

Références bibliographiques

- AMINOT A. 1975 : Géochimie des eaux d'aquifères karstiques. 4. Le pH : aspect théorique et interprétation géochimique. *Ann. Spéléol.*, t. 30, n° 2, p. 267-272.
- BAKALOWICZ M. 1980 : Un précieux informateur hydrogéologique : le système chimique CO₂-H₂O-Carbonate. *Actes du colloque "Cristallisation, déformation et dissolution des carbonates"*, Bordeaux, 17-18 novembre 1980, p. 11-23.
- CASANOVA J. 1986 : Perte du pouvoir encroûtant des cyanophycées constructrices de travertins liée à la pollution : exemple de l'Huveaune (Var). *Actes de la table ronde "Travertins l.s. et évolution des paysages holocènes dans le domaine méditerranéen"*, Aix-en-Provence, 5-6 novembre 1985. *Méditerranée*, t. 57, n° 1-2, p. 179.
- COULIER Ch. 1985 : *Hydrogéologie karstique de la sainte Baume occidentale*. Thèse 3ème cycle, Aix-Marseille I, 400 p.
- FABRE G., HAKIM B. et NICOD J. 1976 : Etudes hydrologiques et hydrochimiques sur quelques sources de Basse Provence. *Trav. ERA 282*, V, p. 1-40.
- MUXART R., STCHOUZKOY T. et FRANCK J.C. 1967 : évolution du pH et de l'alcalinité des eaux de rivières karstiques en fonction de la distance depuis une résurgence ou au cours d'un parcours en cascade. *Actes du VIIe Congrès National de Spéléologie*, Bordeaux, 1966. *Spelunca Mémoires*, 4e série, n° 5, p. 69-73.
- ROQUES H. 1964 : Contribution à l'étude statistique et cinétique des systèmes gaz carbonique-eau-carbonate. *Ann. Spéléol.*, t. 19, n° 2, p. 255-484.
- ROQUES H. 1972 : Sur une nouvelle méthode graphique d'étude des eaux naturelles. *Ann. Spéléol.*, t. 24, n° 3, p. 79-92.

METHODE DE DETERMINATION DE LA TENEUR EN CALCIUM COMPLEXE MISE EN OEUVRE PAR L'U.A. 903

par C. MARTIN et J. COVO

Les alcalino-terreux présents dans les eaux, surtout le calcium, peuvent entrer dans la composition de complexes organo-minéraux (cf. S. KEMPE, 1975). Or, dans ces conditions, les méthodes volumétriques les plus souvent utilisées pour doser la somme calcium + magnésium ne permettent pas de dissocier totalement les complexes stables. Notre laboratoire ne disposant pas de l'absorption atomique, la teneur en calcium complexé est déterminée par un double dosage au complexon III de la somme calcium + magnésium :

- dosage après adjonction à l'eau de CDTA HACH (produit à base de sel magnésien et sodique de l'acide cyclohexanediaminetétracétique), qui élimine l'influence d'éléments parasites;
- dosage sans CDTA, avec un écoulement assez rapide du réactif.

Selon nous, la part du calcium complexé correspond approximativement à la différence entre les volumes de complexon utilisés pour les deux dosages (à la dissolution près de microparticules de calcite éventuellement présentes; en tenant compte de la répétitivité très moyenne des résultats finaux obtenus; et sachant que l'on ne peut théoriquement espérer qu'une valeur approchée par défaut). Trois arguments soutiennent cette hypothèse :

- la présence de "calcium complexé" en quantité non négligeable dans certaines eaux proches de l'équilibre ou même sous-saturées par rapport à la calcite (plus de 20 à 30 mg/l au printemps 1987 - résultats inédits, C. MARTIN);

- l'abondance de ce même produit dans quelques échantillons soumis à des expériences de conservation n'ayant pas provoqué une précipitation notable de carbonate de calcium (voir le texte de C. MARTIN sur le bassin supérieur de l'Argens);

- enfin la modestie des teneurs en "calcium complexé" obtenues sur des eaux légèrement turbides non filtrées (résultats inédits, C. MARTIN);

Il apparaît donc que le calcium attribué à des complexes ne saurait provenir essentiellement de la dissolution de microparticules de calcite par le CDTA, du moins lorsque les teneurs trouvées sont élevées. Ajoutons que, de son côté, le dosage sans CDTA du calcium total ne pose pas de problème particulier.

L'emploi de la méthode avec CDTA était, au départ, essentiellement destiné à nous assurer des dosages satisfaisants du magnésium dans des régions très humanisées. Elle a été testée sous cet angle, en faisant procéder à des analyses comparatives par un laboratoire disposant de l'absorption atomique. Des recherches plus poussées seront prochainement engagées, pour préciser l'action du CDTA et la nature des produits dont il révèle l'existence.

Référence bibliographique

KEMPE S. (1975) - Ca and Mg organic complexes in the water (illustrated by water analysis from the river Alster, Hamburg, Fed. Rep. of Germany). Ann. Spéléol., t. 30, n° 4, p. 695-698.